

XP-002215843

AN - 1991-344721 [47]

A - [001] 014 038 04& 07& 075 09& 143 144 15& 151 155 157 163 166 169 170  
171 172 174 195 213 217 220 223 239 262 278 305 344 364 365 381 437  
512 516 518 523 633 681 689 693 726

AP - JP19900025955 19900207

CPY - TEIJ

DC - A23 A92 E22

DR - 0247-U 0258-U 1644-U

FS - CPI

IC - C08G63/78

KS - 0004 0016 0036 0037 0073 0230 1291 1315 1317 1319 1321 1331 1363 1369  
1383 1405 1407 1456 1462 1466 1844 2051 2064 2148 2150 2208 2321 2560  
2589 2595 2780

MC - A02-A06 A05-E01A1 A05-E01D3 A08-E03B A09-A02 A10-D A12-P01 E22

M3 - [02] A422 A960 C710 G010 G015 G100 H401 H481 J011 J013 J131 J133 J171  
J582 M210 M211 M213 M214 M231 M232 M262 M272 M280 M281 M282 M311 M320  
M321 M342 M382 M391 M411 M510 M520 M530 M531 M540 M620 M630 M782 M903  
M904 N101 Q121 R038; R01644-M R16404-M; 9147-C6302-M

M4 - [01] G010 G019 G022 G023 G112 G331 H1 H103 H142 K0 K4 K431 L9 L951 M1  
M122 M129 M143 M149 M210 M211 M273 M282 M320 M414 M510 M520 M533 M540  
M782 M903 M904 N101 Q130 R038 W003 W013 W031 W321 W336 W533;  
9147-C6301-M

PA - (TEIJ ) TEIJIN LTD

✓PN - JP3231918 A 19911015 DW199147 000pp

PR - JP19900025955 19900207

XA - C1991-148774

XIC - C08G-063/78

AB - J03231918 The method comprises mfg. a polyester mainly comprising an acid component (mainly terephthalic acid) and a glycol component (mainly ethylene glycol) using an organic Ti-cpd. as an ester-exchange catalyst or an esterification catalyst. 0.9-2.2 wt.% of diethylene glycol is by-produced during the reaction, and, 0.05-2.0 ppm of anthraquinone-based blue dye is added prior to the initial stage of polymerisation.

- Polyester may contain up to 5 mol.% of the 3rd components to the major components (at least 95%) terephthalic acid, ethylene glycol and diethylene glycol. Copolymerisable 3rd components are e.g., aromatic dicarboxylic acid (isophthalic acid (isophthalic acid, naphthalene dicarboxylic acid), alicyclic dicarboxylic acid (decalin dicarboxylic acid) and aliphatic dicarboxylic acid (succinic acid). Glycol components are aliphatic diols (trimethylene glycol), aromatic diols (naphthalene diol), alicyclic diols (cyclohexane diol), alicyclic oxycarboxylic acid, etc. The organic Ti-cpd. is tetrabutyl titanate, diisopropoxy-bis(acetylacetonate)titanium, tetrabenzoate titanium, pref. Ti-acetate and Ti-trimellitate, in amt. 5-20 ppm (as Ti).
- USE/ADVANTAGE - Used for safe food packaging, having high transparency, mouldability and hue. (5pp Dwg.No.0/0)

CN - R01644-M R16404-M 9147-C6302-M 9147-C6301-M

IW - POLYESTER MANUFACTURE TRANSPARENT MOULD FOOD PACKAGE ADD ANTHRAQUINON  
BLUE DYE INITIAL POLYMERISE TITANIUM COMPOUND ESTER EXCHANGE  
ESTERIFICATION CATALYST

⑨ 日本国特許庁(JP)

⑩ 特許出願公開

⑫ 公開特許公報(A)

平3-231918

⑮ Int. Cl.<sup>5</sup>

C 08 G 63/78  
63/85

識別記号

NMQ  
NMW

庁内整理番号

7211-4 J  
7211-4 J

⑬ 公開 平成3年(1991)10月15日

審査請求 未請求 請求項の数 1 (全5頁)

⑭ 発明の名称 ポリエステルの製造法

⑯ 特 願 平2-25955

⑰ 出 願 平2(1990)2月7日

⑱ 発 明 者 倉 辻 孝 俊  
⑱ 発 明 者 広 瀬 雅 彦  
⑱ 発 明 者 中 尾 卓 生  
⑲ 出 願 人 帝 人 株 式 会 社  
⑲ 代 理 人 弁 理 士 前 田 純 博

愛媛県松山市北吉田町77番地 帝人株式会社松山事業所内  
愛媛県松山市北吉田町77番地 帝人株式会社松山事業所内  
愛媛県松山市北吉田町77番地 帝人株式会社松山事業所内  
大阪府大阪市中央区南本町1丁目6番7号

明 細 書

1. 発明の名称

ポリエステルの製造法

2. 特許請求の範囲

有機チタン化合物をエステル交換触媒又はエステル化触媒とし、テレフタル酸を主たる酸成分、エチレングリコールを主たるグリコール成分とするポリエステルを製造するに際し、ジエチレングリコールを反応中に0.9～2.2重量%副生させること、及び重合初期以前の段階で、アントラキノン系ブルー染料を0.05～2.0ppm添加すること、を特徴とするポリエステルの製造法。

3. 発明の詳細な説明

〔産業上の利用分野〕

本発明はポリエステルの製造法に関し、詳しくは透明性が良好で且つ材質から充填物への溶出が実質的にない、食品包装材料に適した色相良好なポリエステルの製造法に関する。

〔従来の技術〕

ポリエステルは物理的材質、化学的材質、透明性にすぐれるため、繊維、フィルム、工業用樹脂の他、近年、食品包装容器としても広く使われている。

食品包装容器として、ポリ塩化ビニルの様に可塑剤を使用することなく、またポリアクリロニトリルの様な有害なモノマーを残存しないことから、ポリエチレンテレフタレートは食品衛生上すぐれている。そしてガラス並に透明性を高めるため、触媒はポリマーに溶解性のよいものが選ばれている。例えば重合触媒として、繊維、フィルム、工業用樹脂用等に広く用いられている三酸化アンチモンの代りに三酸化ゲルマニウムが好んで用いられている。

また、エステル交換法による重合は、E1触媒としてカルシウムやマグネシウムよりも、可溶性の有機チタン化合物が用いられている。

〔発明が解決しようとする問題点〕

有機チタン化合物はポリマーに対する溶解性がすぐれるため、ポリマーの透明性は良好であるが、

ポリマーが若干黄味に着色する上、成形時の熱安定性が低い傾向がある。

色相についてはコバルト化合物等の顔色剤を使用することが知られている（例えば特開昭 57-165424号）ものの、コバルト化合物はポリマーの熱安定性を損う傾向がある上、酸性食品液等に微塵ではあるが溶出する恐れがある。同様に染料でも酞フタロシアニン系のものは衛生上問題がある。

本発明者らは、安全衛生上問題がなく且つ透明性良好で成形性に優れ、しかも色相の良好な食品包装用途に供し得るポリエステル製造技術を提供するものである。

#### 〔問題点を解決するための手段〕

本発明は、有機チタン化合物をエステル交換触媒又はエステル化触媒とし、テレフタル酸を主たる酸成分、エチレングリコールを主たるグリコール成分とするポリエステルを製造するに際し、ジエチレングリコールを反応中に 0.9～2.2重量% 副生させること、及び重合初期以前の段階でアントラキノン系ブルー染料を 0.05～2.0ppm 添加

することを特徴とするポリエステルの製造法である。

本発明において「ポリエステル」とはテレフタル酸を主たる酸成分とし、エチレングリコールを主たるグリコールとするポリエチレンテレフタレートである。ここに「主たる」とは95モル%以上を言い、5モル%未満のテレフタル酸、エチレングリコール、ジエチレングリコール以外の第3成分を含有することが出来る。

共重合可能な第3成分としてはテレフタル酸、エチレングリコール、ジエチレングリコール以外のジカルボン酸及びジオール又はオキシ酸がある。具体的には、芳香族ジカルボン酸、たとえば、イソフタル酸、ナフタレンジカルボン酸、ジフェニルジカルボン酸、ジフェニルエーテルジカルボン酸、ジフェニルスルホンジカルボン酸、ジフェニルケトンジカルボン酸、ナトリウムスルホイソフタル酸、ジプロモテレフタル酸など；脂肪族ジカルボン酸、たとえば、デカレンジカルボン酸、ヘキサヒドロテレフタル酸など；脂肪族ジカルボ

- 3 -

ン酸、たとえばマロン酸、コハク酸、アジピン酸などが例示される。またグリコール成分としては、脂肪族ジオール、たとえばトリメチレングリコール、テトラメチレングリコール、ヘキサメチレングリコールなど；芳香族ジオール、たとえばビトロノン、カテコール、ナフタレンジオール、レゾルシン、4,4'-ジヒドロキシジフェニルスルホン、ビスフェノールA〔2,2'-ビス(4-ヒドロキシフェニル)プロパン〕、テトラプロモビスフェノールA、ビスヒドロキシエトキシビスフェノールAなど；脂肪族ジオール、たとえばシクロヘキサンジオールなど；脂肪族オキシカルボン酸、たとえばグリコール酸、ヒドロアクリル酸、3-オキシプロピオン酸など；脂肪族オキシカルボン酸、たとえばアシアチン酸、キノバ酸など；芳香族オキシカルボン酸、たとえばサリチル酸、p-オキシ安息香酸、p-オキシ安息香酸、マンデル酸、アトロラクチン酸などを挙げることが出来る。

さらにポリエステルが実質的に無色である範囲

- 4 -

内で3価以上の多官能化合物、たとえばグリセリン、トリメチロールプロパン、ペンタエリスリトール、トリメリット酸、トリメシン酸、ピロメリット酸、トリカルバリル酸、没食子酸などを共重合してもよく、要すれば単官能化合物、たとえばp-ベンゾイル安息香酸、ナフトエ酸などを添加してもよい。

本発明のポリエステルは、エステル化又はエステル交換触媒として有機チタン化合物を用いる。

有機チタン化合物としては例えば、テトラブチルチタネート、テトライソプロピルチタネート、テトラ(2-エチルヘキシル)チタネート、テトラステアрилチタネート、ジイソプロポキシビス(アセチルアセトナート)チタン、ジ-n-ブトキシビス(トリエタノールアミナート)チタン、トリブチルモノアセチルチタネート、トリイソプロピルモノアセチルチタネート、ジヒドロキシビス(ラクタート)チタン、チタニウムイソプロポキシオクチレングリコレート、イソプロポキシチタントリイソステアレート、テトラ安息香酸チタ

- 5 -

-224-

- 6 -

ネート、トリメリット酸チタン、酢酸チタン、チタンメチレートマグネシウム、チタンブチレートマグネシウム、チタンオクチレートマグネシウム、チタンブチレートカルシウム、チタンエチレートストロンチウム、テトラブチルチタネートと無水トリメリット酸との反応生成物、及びこれらの部分加水分解物：シュウ酸チタン、ジオキザレートチタン(Ⅲ)酸カリウム、ジオキザレートチタン(Ⅲ)酸アンモニウム、オキシジオキザレートチタン(Ⅳ)酸水素、オキシジオキザレートチタン(Ⅳ)酸ナトリウム、オキシジオキザレートチタン(Ⅳ)酸バリウム、トリオキザレート(Ⅳ)酸カルシウム及びこれらの水和物等をあげることができる。これらのうち、熱安定性、加水分解安定性、ポリマーへの溶解性等の点から、酢酸チタン、トリメリット酸チタンが好ましい。

使用量としてはチタン原子として 5~20ppm 程度が好ましい。

本発明において、ポリエステル反応中に、ジエチレングリコールを 0.9~2.2重量%副生させ

る。ポリエステル製造時、ポリマー中残存率が 0.9~2.2重量%となる様にジエチレングリコールを添加してはならない。添加すると微量であるが未反応のジエチレングリコールが残存し、衛生上問題がある。従って、ジエチレングリコールは反応中に共重合される様な形で副生させる必要がある。具体的な方法としては、例えば

- (1) 重合初期に高温常圧保持時間を通常より長目にとる。
- (2) エステル化又はエステル交換反応終了後、リン系安定剤を添加した状態で保持する。
- (3) 重合融媒(特にゲルマニウム化合物の場合)の添加時期をエステル化又はエステル交換反応終了以前とする。

等が例示される。

ジエチレングリコールの副生共重合量は、ポリエステルに対して 0.9~2.2重量%である。0.9重量%未満では熔融成形温度を高くする必要があり、熱分解を起し易い。成形温度を高めない場合には、熔融時、高粘度で剪断発熱が起こり、尚じ

くポリマーが劣化する。2.2重量%を超えると、成形温度は下げられるが、エーテル結合が主鎖に入りすぎ、これによってポリマーが熱的に不安定となる。0.9~2.2重量%の範囲にある限り、熱安定性と流動性のバランスがとれ、良好な成形品が得られる。

本発明において、更に重合初期以前にアントラキノン系ブルー染料を 0.05~2.0ppm 添加する。コバルトや銅フタロシアニン系ブルー染料は酸性食品液やアルコール食品液で溶出し、食品衛生上不適当である。アントラキノン系ブルー染料では、上記 0.05~2.0ppm の範囲では、酸、アルコール、オイル等疑似食品液で溶出テストを行なっても、極めて感度のよい紫外分光光度計ですら、検知せず、実質的に溶出しない。

アントラキノン系ブルー染料の添加時期は、重合初期以前、特に内温が 260℃以下の時点が好ましい。重合中期以降、後期に添加すると、調色の効果が小さいばかりか、異物が発生する懸念がある。

アントラキノン系ブルー染料の添加量は 0.05~2.0ppm である。0.05ppm 未満では調色の効果が少なく、2.0ppm を超えると旨味が強すぎ、チタン酸媒によってベースの旨味が強いと緑色がかることもある。

アントラキノン系ブルー染料としては、特に 1,4-ビス(メチルフェニルアミノ)アントラキノン-3-スルホン酸が好ましい。本発明の範囲内で初めて透明且つ色相良好なポリマーが得られる。

本発明においては、必要に応じて他の添加剤、たとえば着色剤、抗酸化剤、紫外線吸収剤、帯電防止剤、増粘剤などを使用してもよいが、食品衛生上、できる限り何も添加しない方がよい。

#### [実施例]

以下実施例により、本発明を補説する。なお、実施例中「部」は、重量部を意味する。又、実施例中で用いた特性の測定法を以下に示す。

#### 1) 固有粘度：[η]

フェノール/テトラクロロエタン(重量比 60

／40)の混合溶液を用い、35℃で測定した溶液粘度から算出した。

2) ポリマー色相: L, a, b

ポリマーを140℃×1時間熱処理し、ハンター式カラーマシンの測定した。

3) ポリマー中ジエチレングリコール量: DEG

ポリマーをヒドラジン分解し、ガスクロマトグラフィーによって定量した。

4) ハーズ:

3オンスの射出成形機(東芝機械製、IS-60B型)を用い、シリンダー温度270℃、射出圧力30kg/cm<sup>2</sup>、成形サイクル35秒、金型温度20~30℃の条件で、100mm×100mm×2mmの平板を射出成形する。

この平板を積分球式温度計を用い、ハーズを測定する。

5) アセトアルデヒド:

3オンスの射出成型機(東芝機械株式会社製、IS-60B型)により、外形28mm、長さ160mm、

肉厚2.5mm、径38mmのプリフォームをシリンダー温度275℃、射出圧力30kg/cm<sup>2</sup>、成型サイクル35秒、射出金型及びコア温度を20~30℃の条件で成型した。

このプリフォームの口部をサンプリングし、冷凍粉碎、セラニーズ法によりガスクロマトグラフィーを用いてアセトアルデヒド(AAと略記する)を定量した。

6) 材質試験:

上記プリフォームを加熱し、ブロー延伸して1ℓボトルを作成した。このボトルの胴部(肉厚約0.3mm)をサンプリングし、浴比1/100で4%酢酸中95℃×30分で抽出後、ICPにて溶出金属を定量した。

7) 染料の抽出試験(UV, N, S):

前記1ℓブローボトルの胴部をサンプリングし、クロロホルムで室温20分間超音波にて抽出した。これを3回くり返して抽出液を求め、10倍に希釈して紫外分光光度計にて580nm、625nm(1,4-ジ(メチルフェニルアミノ)アント

- 11 -

ラキノ-3-スルホン酸の吸光波長)の吸光度を測定した。

またクロロホルム抽出液を乾固後、残渣をメタノールに溶解、電位滴定にて塩素とイオンを定量した。

実施例1~3, 比較例1~3

ジメチレンテレフタレート1700部、エチレングリコール1100部、酢酸チタンのエチレングリコール溶液(Tiとして1.0wt%)を1.5部(Tiとして8ppm)エステル交換反応槽に仕込み、170~235℃でエステル交換反応を行った。留出物が出なくなった時点で酸化ゲルマニウム0.3部、ジヒドロキシメチルホスフェートのエチレングリコール溶液(Pとして5.5wt%)を1.7部添加し、反応反応槽に移した。ここで1,4-ジ(メチルフェニルアミノ)アントラキノ-3-スルホン酸を所定量添加し、260~270℃で約15分間常圧反応せしめ、その後、280℃で高真空下(0.5mmHg以上の高真空)にて約3時間反応を行った。その後

重合反応槽より常法によって大口の流水中に抜きだし、[η]0.53のストランド型のチップを得た。

このチップを150℃で2時間熱処理した後、0.5mmHgの高真空下、230℃で15時間固相重合を行った。その処理したチップの[η]は0.76で共重合ジエチレングリコールは実施例1、同2、比較例1及び同2ではいずれも1.4wt%、また実施例3及び比較例3では1.5wt%であった。このポリマー及び成形した1ℓボトルの性能は第1表の通りであった。

- 12 -

- 13 -

-226-

- 14 -

第 1 表

	染料 添加量 ppm	チップ色相		平板 ヘーズ %	ボトル AA* ppm	材 質 試 験			
		Col L	Col b			UV 580nm %	625nm %	N ppb	S ppb
比較例 1	0	81.2	2.0	0.6	7	0	0	不検出	不検出
2	0.01	81.0	1.7	0.6	7	0	0	"	"
実施例 1	0.1	80.3	0.7	0.5	7	0	0	"	"
2	0.5	80.0	0.4	0.7	7	0	0	"	"
3	1.0	80.9	1.0	0.6	7	0	0	"	"
比較例 3	5.0	73.2	2.5	0.7	7	定以下限以下		"	"

\*アセトアルデヒドの値

染料添加量が多いとb値は下がるがL値の低下も大きく透明性が劣り、色相は悪化する。また緑色を若干呈するようになる(比較例3)。

0.01ppmでは色相改善効果は殆どない(比較例

2)。

なおいずれもヘーズ、AAは極めて少なく、また材質テストで染料の溶出は認められなかった。

比較例4~8

実施例1において、染料を重合末期に添加したもの(比較例4)、常圧重合反応時間(NH)を0分、30分としたもの(比較例5、6)、又、染料1,4-ジ(メチルフェニルアミノ)アントラキノン-3-スルホン酸の代わりに銅フタロシアニンブルー1.0ppmを用いたもの(比較例7)、酢酸コバルト(コバルトとして2ppm)を用いたもの(比較例8)を第2表に示した。

- 15 -

- 16 -

第 2 表

比較例	顔 色 剤	添加 時期	チ ッ プ 品 質			平板ヘーズ %	ボトルAA ppm	材 質 試 験 *		
			DEG wt%	Col L	Col b			S	Co	Cu
4	1,4-ジ(メチルフェニルアミノ)アントラキノン-3-スルホン酸	重合末	1.4	80.5	1.8	0.7	7	検出	ppb 0	ppb 0
5	"	重合前	0.6	80.4	0.8	1.5	9	0	0	0
6	"	"	2.7	79.8	1.6	0.6	10	0	0	0
7	銅フタロシアニンブルー	"	1.4	80.0	0.9	0.9	7	0	0	検出
8	酢酸コバルト	"	1.5	78.9	1.0	0.8	7	0	検出	0

\*検出限界 2.5ppb

-17-

アントラキノン系でも重合末期に添加したものは色相改善効果が少ない上、微量溶出する。DEGが少ないとボトルの透明性が低下し、又剪断発熱のためか、AAが高目となる。逆にDEGが多すぎると重合分解のため、色相が悪化し、AAも高い。他の顔色剤では金属が極微量ではあるが検出される。

特許出願人 帝 人 株 式 会 社  
代 理 人 弁 理 士 前 田 純 博

-227-

- 18 -